

金电极的激光组装制备研究*

张然¹⁾ 吕超¹⁾ 肖鑫泽¹⁾ 骆杨²⁾ 何艳¹⁾ 徐颖^{1)†}

1)(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130012)

2)(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(2013年9月25日收到; 2013年12月19日收到修改稿)

本研究提出了利用激光组装金纳米粒子制备金微电极以及光栅电极, 实现了单根碳纳米管的自由电互联, 制备条件温和, 降低了对碳纳米管的损伤. 对纳米粒子直接加工制备微纳元器件结构可以很好的解决离子加工存在的质量输运不充分等问题, 且金微纳结构置于空气中不易变质, 具有很好的连续性、完整性和电学特性, 具有广泛的应用前景.

关键词: 激光加工, 金电极, 碳纳米管

PACS: 42.62.-b, 42.82.Cr, 52.57.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.074205

1 引言

近年来, 金属微纳结构在等离子体光学、纳米光电子器件^[1-3], 单分子器件如碳纳米管、DNA等电互联等领域应用广泛^[4-6]. 目前, 金属微纳结构制作常用的方法有紫外光刻、电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀等^[7-11], 这些方法的工艺过程复杂, 需要较高的真空条件, 还需要引入光刻胶、刻蚀气体等有害化学物质, 这些都有可能对碳纳米管或其他功能单元有所损伤, 导致器件性能的下降. Kawata等^[12]以香豆素为光敏剂, 加工银的盐溶液制备了银的三维微纳结构, Xu等^[13]应用激光加工银的前驱体溶液, 提出了三维柔性布线技术, 实现了非平面基底的电学互联. 但是这种基于离子的加工, 离子的数量在激光聚焦区域是极其有限的, 一旦耗尽, 周围的离子很难实现快速运动迁移, 形成质量输运的问题, 较难实现复杂结构的快速加工. 且银结构置于空气中很快就会与空气中少量的 H₂S 结合形成一薄层的 Ag₂S 而使其失去活性^[14]. Masui等^[15]提出激光加工聚合物包覆的金纳米棒微纳结构, 但聚合物的存在严重影响了其表面电子的传输, 限制了其电学方面的应用. 本研究提出利用飞

秒激光加工制备金属微结构^[13,16-18], 利用纳秒激光干涉制备光栅电极^[19-21], 可以在常温常压下加工且不引入光刻胶以及刻蚀气体等, 使得其对功能单元的损伤大大降低^[22], 且加工位置精确可控, 加工形状可设计性强, 加工过程简单、快捷. 由于金纳米粒子通常由数十至数千个原子构成, 金属纳米粒子溶胶比金属离子前驱体溶液在物质浓度上要高出数百倍, 因此可以很好的解决质量输运问题. 加工金纳米粒子制备的金微纳结构性质比较稳定, 置于空气中不易变质, 且金粒子粒径小, 无聚合物包覆, 可以保证加工图案的连续性和完整性, 使其在电学互联方面具有广泛的应用前景.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

四辛基溴化铵, 氯金酸, 己硫醇, 硼氢化钠(阿拉丁试剂).

飞秒振荡器(Spectra Physics 3941-M1S), 纳秒激光器(Spectra-Physics), 场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F), 透射电子显微镜(JEOL-2100F), 扫描探针显微镜(CSPM5000), 程序电压

* 国家自然科学基金(批准号: 60978048, 61378053)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuying1969@hotmail.com

电流源 (Keithley 2400).

2.2 实验过程

本研究所采用的金纳米粒子是通过双相反应法^[23]制得. 将四辛基溴化铵甲苯溶液 (0.75 g 四辛基溴化铵溶于 40 mL 甲苯) 与氯金酸水溶液 (1 g 氯金酸溶于 30 mL 水中, 取 5 mL) 混合并充分搅拌, 使得金离子被萃取到甲苯相当中, 去除水相并在甲苯相溶液当中加入己硫醇 (0.214 mL) 和硼氢化钠溶液 (0.14 g 硼氢化钠溶于 10 mL 水中), 持续搅拌 3 h 后再次去除水相, 将溶剂旋转蒸发去除后用甲醇离心清洗, 氮气烘干即得平均粒径为 4 nm 的金纳米粒子粉末 (图 2(a)), 粒子晶格间距为 0.235 nm, 对应金的 (111) 晶向 (图 2(b)).

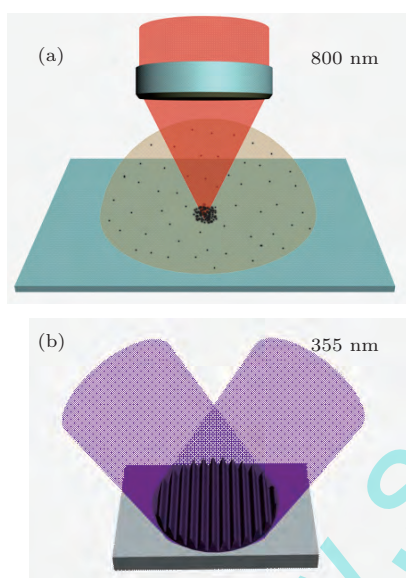


图1 微电极及光栅电极制作示意图

将合成的金纳米粒子溶于甲苯当中, 滴于干净的盖玻片上, 置于飞秒激光加工系统当中^[24-28], 飞秒激光的脉冲波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 由 100× 油浸物镜 (数值孔径 NA=1.4)^[29,30] 紧聚焦于盖玻片与溶液的界面处. 通过 Visual Basic 程序控制激光光点的扫描路径^[31-33], 在激光作用区域诱导粒子沉积聚集发生熔合 (图 1(a)), 形成预先设计的图案 (图 2(c), (d)). 图案的线宽会随着加工功率的增加而增大, 但功率过大会使加工结构的致密性受到影响, 通过优化加工功率, 选取功率为 10 mW, 单点曝光时间 1000 ms. 图中可以看出飞秒激光加工过的金纳米粒子很好的融合在一起, 图案的连续性 & 完整性都很好, 为此方法应用于碳纳米管

电互联奠定了良好的基础.

将金纳米粒子溶于甲苯旋涂在干净的盖玻片上, 置于干涉系统的样品台上. 355 nm 激光经扩束准直后被分成两束光, 将两束光会聚于金纳米粒子膜上, 光点作用范围内便会形成光栅条纹^[34-36] (图 1(b)). 通过调整两束光的夹角便可对光栅的周期进行调制. 图 3 所示为激光干涉的光栅电极图样, 激光干涉功率为 300 mW, 曝光时间为 2 ms, 加工光栅的周期为 2 μm, 高度约为 200 nm.

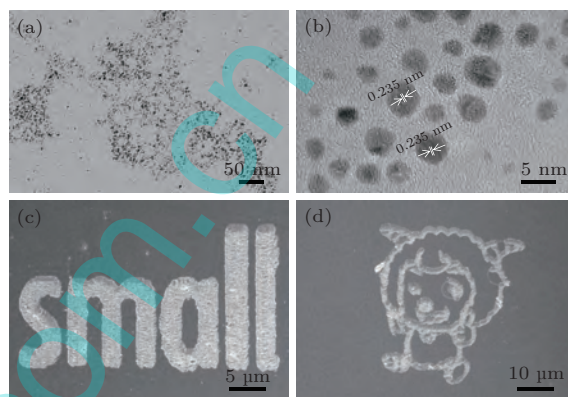


图2 (a) 金纳米粒子透射电镜图片; (b) 及高分辨图片; (c) 飞秒激光加工制备的微结构图案 small; (d) 喜羊羊

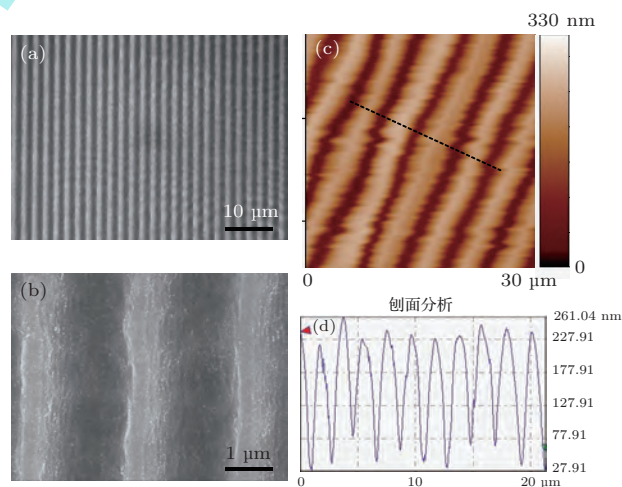


图3 金纳米粒子光栅电极扫描电镜图片 (a) 及其放大图 (b); 光栅电极的原子力图片 (c) 及其高度剖面图 (d)

3 结果与讨论

3.1 金纳米粒子熔合

从图 2(c), (d) 和图 3(a), (b) 中可以看出金纳米粒子在激光作用后发生了熔合, 可以加工出连续性和完整性好的图案. 图 4 为金纳米粒子的热重分析 (TGA) 和差示扫描热量 (DSC) 图, 扫描速率为

10 °C/min, 从图中可以看出金纳米粒子在 190 °C 时重量明显降低, 且伴随有明显的吸热现象, 因此在激光功率适当时产生的热量足以使金粒子发生熔合.

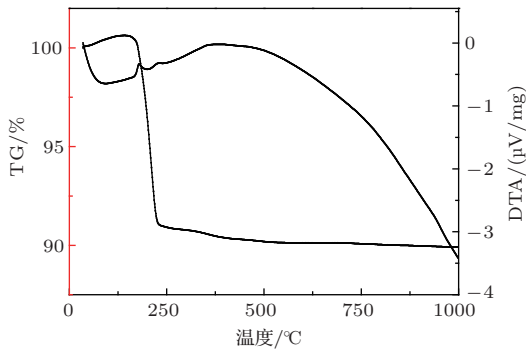


图4 金纳米粒子的 TG 及 DSC 谱图

3.2 飞秒激光加工金纳米粒子制备微电极

飞秒激光加工系统的三维移动平台可以精确控制激光加工的位置, 通过 VB 程序设计可以实现任意形状的加工, 因此飞秒激光加工在进行局域化精细加工方面具有独特的优势, 我们将金纳米粒子加工应用于单根碳纳米管的电互联. 通过物理气相

沉积在盖玻片表面设计了距离为 100 μm 的两个 Au-Ge-Ni 电极, 在两个电极之间加工金线, 在两电极上加上连续变化的电压, 可以得到金线的 $I-V$ 特性曲线(图 5 (a)), 经计算^[13] 其电导率约为 1×10^7 , 与金的体电导率 4×10^7 相差不大, 嵌图为所加工金线的扫描电镜图片.

3.3 单根碳纳米管自由电互联

目前, 常用的碳纳米管器件^[37,38] 的制备是先制作电极, 后生长碳纳米管, 但是碳纳米管的生长不能精准控制一直是制备单根碳纳米管器件的瓶颈. 本研究可以根据无定向、无定位分散的单根碳纳米管的具体分布, 进行精准的后续电极的集成制备, 利用激光加工的精准定位, 实现单根碳纳米管的自由电互联. 该技术适用于多种基底材料, 包含硅片、玻璃、石英、聚合物等, 可与多种前、后续工艺相兼容.

将碳纳米管分布于沉积有 Au-Ge-Ni 电极的盖玻片上, 在 CCD 的监测下找到位置及形态合适的碳纳米管, 移动三维移动平台进行精准定位将碳纳米管的两端分别连接于 Au-Ge-Ni 电极(图 5 (b) 嵌图), 对两电极加连续电压, 测得其 $I-V$ 特性曲线如图 5 (b) 所示, 可以看出单根碳纳米管具有明显的半导体特性, 实现了单根碳纳米管的自由电互联.

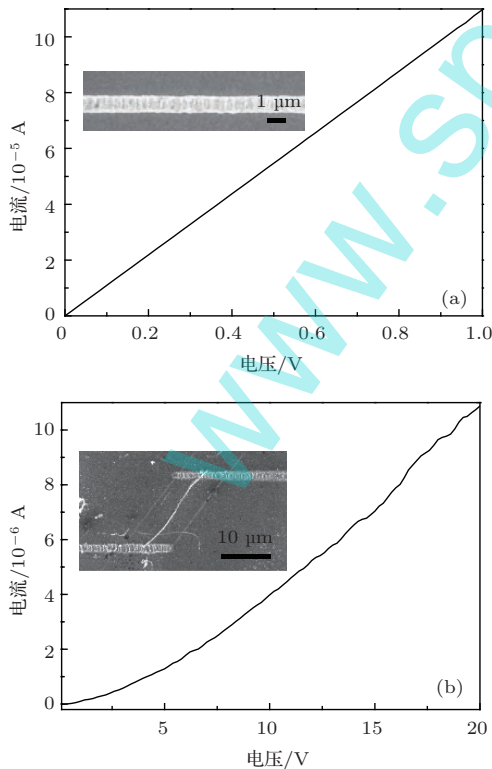


图5 (a) 金纳米线的 $I-V$ 特性曲线(嵌图为相应扫描电镜图片); (b) 金纳米线连接单根碳纳米管的 $I-V$ 特性曲线(嵌图为相应电互联扫描电镜图片)

4 结 论

本研究通过飞秒激光加工组装金纳米粒子制备了金的微纳结构, 纳秒激光干涉制备了金的光栅结构, 制备条件温和, 对功能元件的损伤大大降低. 对纳米粒子直接进行加工, 解决了离子加工存在的质量输运问题, 纳米粒子可以很好的熔合, 保证了金微纳结构的连续性和完整性, 且没有其他聚合物包覆, 在空气中放置性能比较稳定, 实现了其很好的电学性能. 将其应用于单根碳纳米管的电互联, 测得了碳纳米管的半导体特性 $I-V$ 曲线. 为实现微纳器件自由电互联奠定了基础.

感谢孙洪波教授的讨论与指导.

参考文献

- [1] Su Y H, Ke Y F, Cai S L, Yao Q Y 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e14
- [2] Gao B R, Wang H Y, Hao Y W, Fu L M, Fang H H, Jiang Y, Wang L, Chen Q D, Xia H, Pan L Y, Ma Y G, Sun H B 2009 *J. Phys. Chem. B* **114** 128

- [3] Zhang R, Xu B B, Liu X Q, Zhang Y L, Xu Y, Chen Q D, Sun H B 2012 *Chem. Commun.* **48** 5913
- [4] Liu X L, Xu H, Ma S S, Deng C S, Guo A M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5562 (in Chinese)[刘小良, 徐慧, 马松山, 邓超生, 郭爱敏 2006 物理学报 **55** 5562]
- [5] Liu X H, Zhao H L, Li T Y, Zhang R, Li S J, Ge C H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 147308 (in Chinese)[刘兴辉, 赵宏亮, 李天宇, 张仁, 李松杰, 葛春华 2013 物理学报 **62** 147308]
- [6] Li L X, Su J B, Wu Y, Zhu X F, Wang Z G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 36401 (in Chinese)[李论雄, 苏江滨, 吴燕, 朱贤方, 王占国 2012 物理学报 **61** 36401]
- [7] Chen L, Zhu Y, Zang X, Cai B, Li Z, Xie L, Zhuang S 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e60
- [8] Ding K, Ning C Z 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e20
- [9] Sabry Y M, Saadany B, Khalil D, Bourouina T 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e94
- [10] Urness A C, Moore E D, Kamysiak K K, Cole M C, McLeod R R 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e56
- [11] Wang P P, Yang C J, Li J, Tang P, Lin F, Zhu X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167302 (in Chinese)[王培培, 杨超杰, 李洁, 唐鹏, 林峰, 朱星 2013 物理学报 **62** 167302]
- [12] Ishikawa A, Tanaka T, Kawata S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 113102
- [13] Xu B B, Xia H, Niu L G, Zhang Y L, Sun K, Chen Q D, Xu Y, Lü Z Q, Li Z H, Misawa H, Sun H B 2010 *Small* **6** 1762
- [14] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, Li W, Moran C H, Zhang Q, Qin D, Xia Y 2011 *Chem. Rev.* **111** 3669
- [15] Masui K, Shoji S, Asaba K, Rodgers T C, Jin F, Duan X M, Kawata S 2011 *Opt. Express* **19** 22786
- [16] Xu B B, Ma Z C, Wang L, Zhang R, Niu L G, Yang Z, Zhang Y L, Zheng W H, Zhao B, Xu Y, Chen Q D, Xia H, Sun H B 2011 *Lab. Chip.* **11** 3347
- [17] Xu B B, Zhang R, Liu X Q, Wang H, Zhang Y L, Jiang H B, Wang L, Ma Z C, Ku J F, Xiao F S, Sun H B 2012 *Chem. Commun.* **48** 1680
- [18] Xu B B, Zhang Y L, Zhang R, Wang L, Xiao X Z, Xia H, Chen Q D, Sun H B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4699
- [19] Wu D, Chen Q D, Xia H, Jiao J, Xu B B, Lin X F, Xu Y, Sun H B 2010 *Soft Matter* **6** 263
- [20] Wu D, Wu S Z, Chen Q D, Zhang Y L, Yao J, Yao X, Niu L G, Wang J N, Jiang L, Sun H B 2011 *Adv. Mater.* **23** 545
- [21] Wu D, Wang J N, Wu S Z, Chen Q D, Zhao S, Zhang H, Sun H B, Jiang L 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2927
- [22] Guo L, Shao R Q, Zhang Y L, Jiang H B, Li X B, Xie S Y, Xu B B, Chen Q D, Song J F, Sun H B 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3594
- [23] Zhang X, Sun B, Friend R H, Guo H, Nau D, Giessen H 2006 *Nano Lett.* **6** 651
- [24] Xia H, Wang J, Tian Y, Chen Q D, Du X B, Zhang Y L, He Y, Sun H B 2010 *Adv. Mater.* **22** 3204
- [25] Kawata S, Sun H B 2003 *Appl. Surf. Sci.* **208–209** 153
- [26] Wu D, Chen Q D, Niu L G, Wang J N, Wang J, Wang R, Xia H, Sun H B 2009, *Lab. Chip.* **9** 2391
- [27] Xiong W, Zhou Y S, He X N, Gao Y, Mahjouri Samani M, Jiang L, Baldacchini T, Lu Y F 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e6
- [28] Guo L, Xia H, Fan H T, Zhang Y L, Chen Q D, Zhang T, Sun H B 2010 *Opt. Lett.* **35** 1695
- [29] Chen Q D, Wu D, Niu L G, Juan W, Xiao Feng L, Xia H, Sun H B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 171105
- [30] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, Sun H B 2010 *Nano Today* **5** 435
- [31] Sun Y L, Dong W F, Yang R Z, Meng X, Zhang L, Chen Q D, Sun H B 2012 *Angew. Chem.* **124** 1590
- [32] Zhang Y, Guo L, Wei S, He Y, Xia H, Chen Q, Sun H B, Xiao F S 2010 *Nano Today* **5** 15
- [33] Wang J, Xia H, Xu B B, Niu L G, Wu D, Chen Q D, Sun H B 2009 *Opt. Lett.* **34** 581
- [34] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, Zhang Y L, Xie S Y, Wang J N, Li X B, Jiang F, Chen Q D, Zhang T, Sun H B 2012 *Carbon* **50** 1667
- [35] Wang J N, Shao R Q, Zhang Y L, Guo L, Jiang H B, Lu D X, Sun H B 2012 *Chem. Asian J.* **7** 301
- [36] Wang L, L Z H, Lin X F, Chen Q D, Xu B B, Sun H B 2013, *J. Lightwave Technol.* **31** 276
- [37] Wei Q Q, Wei Z J, Ren L M, Zhao H B, Ye T Y, Shi Z J, Fu Y Y, Zhang X, Huang R 2012 *Chin. Phys. B* **21** 088103
- [38] Zheng L W, Hu L Q, Xiao X J, Yang F, Lin H, Guo T L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 128502

Study on the fabrication of gold electrode by laser assembling*

Zhang Ran¹⁾ Lü Chao¹⁾ Xiao Xin-Ze¹⁾ Luo Yang²⁾ He Yan¹⁾ Xu Ying^{1)†}

1) (*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

(Received 25 September 2013; revised manuscript received 19 December 2013)

Abstract

We proposed the fabrication of gold micro-electrode and grating electrode through laser assembling of gold nanoparticles and realized the electrical interconnection of the single carbon nanotube and gold nanolines, which can decrease the damage of the functional unit to a great extent. This method can also solve the problem of inadequate mass transport in the fabrication of ions. The microstructure could keep unoxidized in the atmosphere with excellent continuity, integrity, and electrical properties, which made this technique have wide application prospects.

Keywords: laser fabrication, gold electrode, carbon nanotube

PACS: 42.62.-b, 42.82.Cr, 52.57.Bc

DOI: [10.7498/aps.63.074205](https://doi.org/10.7498/aps.63.074205)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978048, 61378053).

† Corresponding author. E-mail: xuying1969@hotmail.com